

PHOSPHORIC ACID ESTER, ITS PRODUCTION AND PHOSPHORIC ACID ESTER POLYMER

Patent Number: JP8231564
Publication date: 1996-09-10
Inventor(s): NAGANO HIDEAKI;; YURUGI KEIJI;; NAKAGAWA KOICHI;; KITA YUICHI
Applicant(s): NIPPON SHOKUBAI CO LTD
Requested Patent: ☐ JP8231564
Application Number: JP19950040604 19950228
Priority Number(s):
IPC Classification: C07F9/09; C08F30/02
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To obtain the subject new ester useful for various uses such as an adhesiveness improver in coating, a flame retardant, an antistatic agent and an ion exchange resin by reacting an allyl alcohol-based compound with a phosphorus compound and obtain a polymer by polymerizing the resultant ester.
CONSTITUTION: This phosphoric acid ester is expressed by formula I [R1 is H or an organic residue; (n) is 1 or 2; X is CN, COR2 (R2 is an organic residue) or COOR2]. The phosphoric acid ester of formula I is obtained by reacting, e.g. an allyl alcohol-based compound of formula II with a phosphorus compound, preferably in the presence of a polymerization inhibitor. The phosphoric acid ester polymer is obtained by polymerizing the phosphoric acid ester of formula I and has a structural unit expressed by formula III or IV and has 1000-1000000 number-average molecular weight.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-231564

(43) 公開日 平成8年(1996)9月10日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 F 9/09		9450-4H	C 0 7 F 9/09	K
		9450-4H		U
C 0 8 F 30/02	MNS		C 0 8 F 30/02	MNS
// C 0 9 D 7/12	PSL		C 0 9 D 7/12	PSL
	PSM			PSM
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 11 頁)				

(21) 出願番号 特願平7-40604

(22) 出願日 平成7年(1995)2月28日

(71) 出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72) 発明者 長野 英明

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒機能開発研究所内

(72) 発明者 万木 啓嗣

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒機能開発研究所内

(72) 発明者 中川 浩一

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒機能開発研究所内

(74) 代理人 弁理士 原 謙三

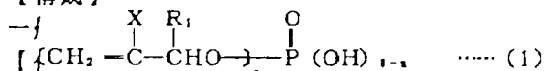
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リン酸エステルおよびその製造方法並びにリン酸エステル重合体

(57)

【要約】

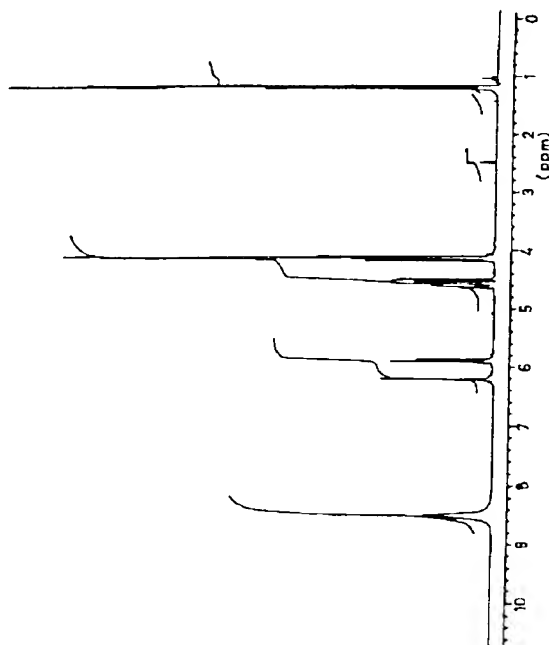
【構成】



(式中、R₁は水素原子または有機残基を表し、nは1または2を表し、Xは-CN基、-COR₂基または-COOR₂基を表し、かつ、上記R₂は有機残基を表す)で表される新規なリン酸エステル。上記リン酸エステルの生成は、¹H-NMR、¹³C-NMR、および赤外吸収スペクトル(IR)を測定することにより確認した。

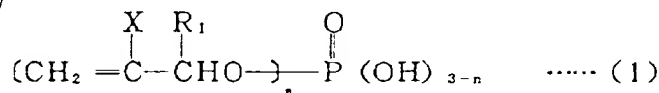
【効果】

リン酸エステル、および、該リン酸エステルを重合させて得られるリン酸エステル重合体は、例えば、いわゆる塗料の密着性向上剤として用いることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式(1)



(式中、R₁は水素原子または有機残基を表し、nは1または2を表し、Xは-CN基、-COR₂基または-COOR₂基を表し、かつ、上記R₂は有機残基を表す)で表されるリン酸エステル。

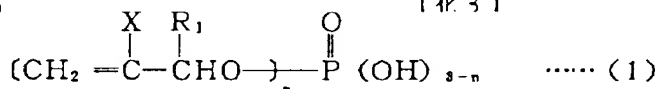
【請求項2】上記R₁が水素原子であり、Xが-COO R₂基であり、かつ、該R₂が炭素数1~18

のアルキル

基である請求項1記載のリン酸エステル。

【請求項3】一般式(2)

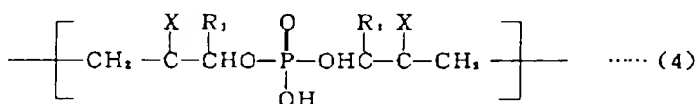
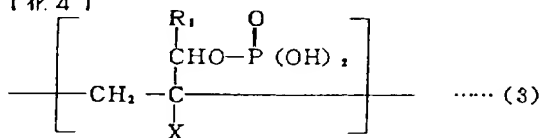
【化2】



(式中、R₁は水素原子または有機残基を表し、nは1または2を表し、Xは-CN基、-COR₂基または-COOR₂基を表し、かつ、上記R₂は有機残基を表す)で表されるリン酸エステルの製造方法。

【請求項4】一般式(3)

【化4】



(式中、R₁は水素原子または有機残基を表し、Xは-CN基、-COR₂基または-COOR₂基を表し、かつ、上記R₂は有機残基を表す)で表される構造単位を有する数平均分子量 1,000

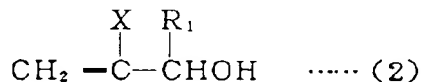
~1,000,000

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、新規なリン酸エステルおよびその製造方法並びに新規なリン酸エステル重合体に関するものである。

【化1】



(式中、R₁は水素原子または有機残基を表し、Xは-CN基、-COR₂基または-COOR₂基を表し、かつ、上記R₂は有機残基を表す)で表されるアリルアルコール系化合物と、リン化合物とを反応させることを特徴とする一般式(1)

【化3】

(式中、R₁は水素原子または有機残基を表し、Xは-CN基、-COR₂基または-COOR₂基を表し、かつ、上記R₂は有機残基を表す)で表される構造単位、および/または、一般式(4)

【化5】

【0002】

【従来の技術】ヒドロキシル基を有する化合物とリン化合物とを反応させて有機リン酸エステルを製造する方法は公知である。例えば、上記ヒドロキシル基を有する化合物である2-

ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート

と、リン化合物である五酸化リンとを反応させると、次式(5)・(6)に示すリン酸エステルの混合物が得られる(高分子加工 39

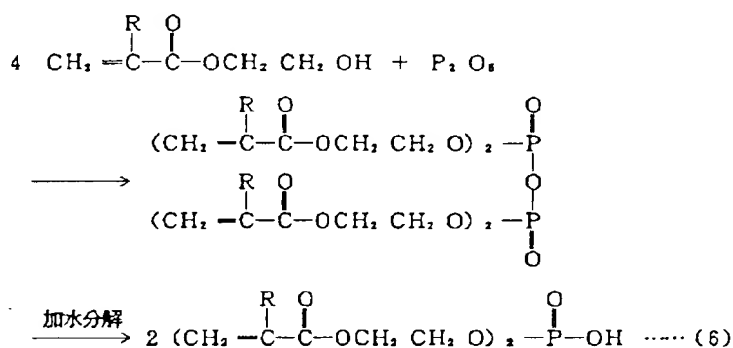
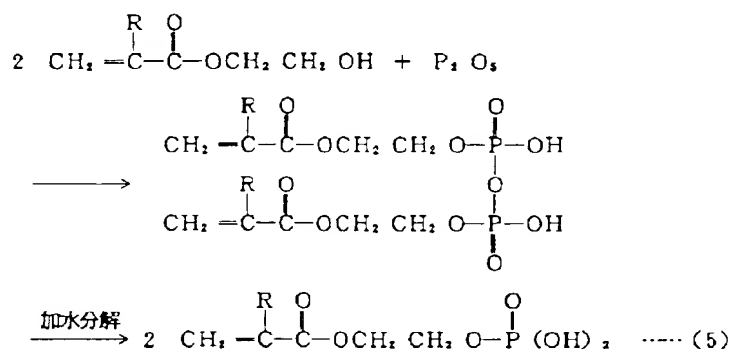
巻2号(1990)p38

~p39

等)。

【0003】

【化6】



【0004】(式中、Rは水素原子またはメチル基を表す)

そして、上記2-

ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート

等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートのリン酸エステルについては、従来より製造方法並びに各種用途についての検討が種々なされている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、アリルアルコール系化合物のリン酸エステルについては、未だ知られていない。

【0006】本発明の目的は、種々の用途に利用され得る、新規なアリルアルコール系化合物のリン酸エステルおよびその製造方法並びに新規なリン酸エステル重合体を提供することにある。

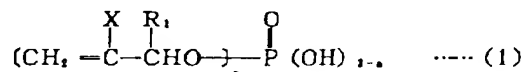
【0007】

【課題を解決するための手段】本願発明者等は、新規なアリルアルコール系化合物のリン酸エステルを提供すべく鋭意検討した結果、アリルアルコール系化合物と、リン化合物とを反応させることにより上記リン酸エステルが得られることを見い出して、本発明を完成させるに至った。

【0008】即ち、本発明は、一般式(1)

【0009】

【化7】



【0010】(式中、R₁は水素原子または有機残基を表し、nは1または2を表し、Xは-CN基、-COR₂基または-COOR₂基を表し、かつ、上記R₂は有機残基を表す)で表されるリン酸エステルに関するものである。

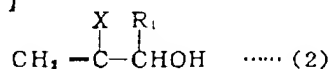
【0011】また、本発明は、上記R₁が水素原子であり、Xが-COOR₂基であり、かつ、該R₂が炭素数1~18

のアルキル基であるリン酸エステルに関するものである。

【0012】さらに、本発明は、一般式(2)

【0013】

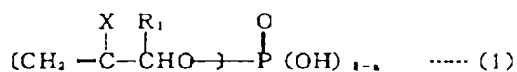
【化8】



【0014】(式中、R₁は水素原子または有機残基を表し、Xは-CN基、-COR₂基または-COOR₂基を表し、かつ、上記R₂は有機残基を表す)で表されるアリルアルコール系化合物と、リン化合物とを反応させることを特徴とする一般式(1)

【0015】

【化9】

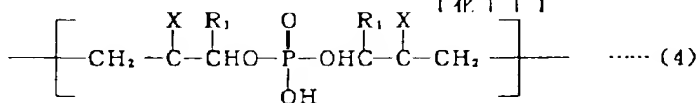


【0016】(式中、R₁は水素原子または有機残基を表し、nは1または2を表し、Xは-CN基、-COR₂基または-COOR₂基を表し、かつ、上記R₂は有機残基を表す)で表されるリン酸エステルの製造方法に関するものである。

【0017】また、本発明は、一般式(3)

【0018】

【化10】



【0021】(式中、R₁は水素原子または有機残基を表し、Xは-CN基、-COR₂基または-COOR₂基を表し、かつ、上記R₂は有機残基を表す)で表される構造単位を有する数平均分子量 1,000

~1,000,000

の

リン酸エステル重合体に関するものである。

【0022】以下に本発明を詳しく説明する。本発明にかかる前記一般式(1)で表されるリン酸エステルは、特に限定されるものではないが、式中、R₁で示される置換基が水素原子または有機残基で構成され、nが1または2であり、Xで示される置換基が-CN基、-COR₂基または-COOR₂基で構成され、かつ、上記R₂で示される置換基が有機残基で構成される化合物である。そして、これら化合物のうち、R₁で示される置換基が水素原子であり、Xで示される置換基が-COOR₂基であり、かつ、R₂で示される置換基が炭素数1~18

のアルキル基である化合物がより好ましい。また、上記R₂で示される置換基は、炭素数1~8のアルキル基がさらに好ましく、炭素数1~4のアルキル基が最も好ましい。

【0023】また、本発明にかかる前記一般式(3)で表される構造単位および/または前記一般式(4)で表される構造単位を有するリン酸エステル重合体は、特に限定されるものではないが、これら式中、R₁で示される置換基が水素原子または有機残基で構成され、Xで示される置換基が-CN基、-COR₂基または-COOR₂基で構成され、かつ、上記R₂で示される置換基が有機残基で構成される重合体である。また、リン酸エステル重合体の数平均分子量は、1,000

~1,000,000

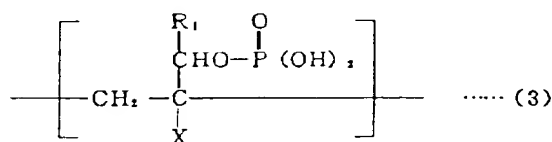
の範

囲内である。特に、数平均分子量 10,000

~500,000

のリ

ン酸エステル重合体は、通常のラジカル重合により得られ



【0019】(式中、R₁は水素原子または有機残基を表し、Xは-CN基、-COR₂基または-COOR₂基を表し、かつ、上記R₂は有機残基を表す)で表される構造単位、および/または、一般式(4)

【0020】

【化11】

いて原料として用いられる前記一般式(2)で表さ
アリアルアルコール系化合物は、特に限定されるもの
ないが、式中、R1で示される置換基が水素原子ま

たは有機残基で構成され、Xで示される置換基が-CN
基、-COR2基または-COOR2基で構成され、か
つ、上記R2で示される置換基が有機残基で構成される
化合物である。

【0025】上記R2で示される置換基とは、具体的に
は、炭素数1~18

の直鎖状、枝分かれ鎖状、若しくは環
状のアルキル基、炭素数1~8のヒドロキシアルキ
ル基、炭素数2~20

のアルコキシアルキル基、炭素数1~
18

のハロゲン化アルキル基、アリアル基を示す。

【0026】前記一般式(2)で表されるアリアルアル
コール系化合物としては、具体的には、例えば、メチル-
 α -ヒドロキシメチルアクリレート、エチル- α -ヒド
ロキシメチルアクリレート、n-

ブチル- α -ヒドロキシ

メチルアクリレート、2-

エチルヘキシル- α -ヒドロキ

シメチルアクリレート、メチル- α -(1-

ヒドロキシエチ

ル)

アクリレート、エチル- α -(1-

ヒドロキシエチル)

アクリレート、ブチル- α -(1-

ヒドロキシエチル)

アク

リレート、2-

エチルヘキシル- α -(1-

ヒドロキシエチ

ル)

アクリレート等のアルキル- α -ヒドロキシアルキ

ルアクリレート類； α -ヒドロキシメチルアクリロニト
リル、 α -(1-

ヒドロキシエチル)

アクリロニトリル等の

α -ヒドロキシアルキルアクリロニトリル類；メチル-

α -ヒドロキシメチルビニルケトン、エチル- α -ヒド

い)

ルケトン、エチル- α -(1-

ロキシエチ

ルケトン等のアルキル- α -ヒドロキシアлки

ニルケトン類等が挙げられる。

027】これらアリルアルコール系化合物は、一種

みを用いてもよく、また、二種類以上を適宜混合し

いてもよい。上記例示の化合物のうち、メチル- α

ドロキシメチルアクリレート、エチル- α -ヒドロ

メチルアクリレート、n-

ル- α -ヒドロキシメ

アクリレート、2-

ルヘキシル- α -ヒドロキシ

ルアクリレートが、リン化合物との反応性や、重合

が良好であるので好ましい。

【0028】尚、上記のアリルアルコール系化合物は、従来公知の方法、例えば、相当するビニル化合物とアルデヒド化合物とをトリエチレンジアミン等の触媒の存在下で反応させる（アメリカ特許

第 3,743,669

号等）こ

とにより、容易に得ることができる。

【0029】本発明にかかるリン酸エステルの製造方法において原料として用いられるリン化合物としては、例えば、五酸化リン（無水リン酸）、ポリリン酸、オキシ塩化リン等が挙げられるが、特に限定されるものではない。

【0030】上記のリン酸エステルは、アリルアルコール系化合物と、リン化合物とを反応させることにより容易に製造される。リン酸エステルの製造方法、即ち、アリルアルコール系化合物とリン化合物との反応方法は、特に限定されるものではなく、従来公知の種々の方法（つまり、ヒドロキシル基を有する化合物とリン化合物とを反応させて有機リン酸エステルを製造する従来公知の方法）を転用することができるが、これら反応方法のうち、例えば、アリルアルコール系化合物にリン化合物を少量ずつ添加する方法が好適である。

【0031】アリルアルコール系化合物に対するリン化合物の添加量は、所望するリン酸エステルにおけるアリルアルコール系化合物に由来する置換基の個数、即ち、前記 n の値にもよるが、該アリルアルコール系化合物 1 モルに対して 0.02

モル～ 1.0

モルの範囲内とすればよ

い。リン化合物の添加量が 0.02

モルよりも少ない場合に

は、反応後に残る未反応のアリルアルコール系化合物が多くなるので好ましくない。また、リン化合物の添加量が 1.0

モルよりも多い場合には、反応後に残る未反応のリン化合物が多くなるので好ましくない。

【0032】上記の反応を行う際の反応条件等は、特に限定されるものではないが、原料であるアリルアルコール系化合物、並びに、生成物であるリン酸エステルは、分子中にビニル基を含有しているので、重合し易い性質を有している。従って、アリルアルコール系化合物とリン化合物とを反応させる際には、該アリルアルコール系化合物やリン酸エステルの重合を抑制するために、反応系に重合防止剤（または重合禁止剤）や分子状酸素を添加することが好ましい。

【0033】重合防止剤としては、例えば、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、*p*-ベンゾキノ

ン

ニチルカタコール、フェノチアジン等が挙げられ

るが、特に限定されるものではない。これら重合防止剤は、一種類のみを用いてもよく、また、二種類以上を適量混合して用いてもよい。また、重合防止剤の添加量は、特に限定されるものではないが、例えば、得られる

範囲内となるようにすればよい。分子状酸素として例えば、空気を用いることができる。この場合、反、つまり、アリルアルコール系化合物中に空気を吹

き込む（いわゆる、バブリング）ようにすればよい。そして、上記重合を十分に抑制するために、重合防止剤と分子状酸素とを併用することが好ましい。

【0034】アリルアルコール系化合物とリン化合物との反応は発熱反応であるので、両者を反応させる際には、反応系から余分な熱を除去すると共に、該反応系から除去される熱量に見合う量のリン化合物を反応系に添加することにより、反応温度をほぼ一定に保ちながら反応を進行させることが好ましい。但し、上記反応は、必ずしもほぼ一定の反応温度で進行させる必要はない。

【0035】上記の反応温度は、特に限定されるものではないが、前記した重合を抑制するために、0℃～150℃の範囲内が好ましく、30

℃～120

℃の範囲内が特に好

ましい。反応温度が0℃よりも低い場合には、反応時間が長くなり過ぎ、リン酸エステルを効率的に製造することができなくなるので好ましくない。また、反応温度が150

℃よりも高い場合には、前記した重合を抑制することができなくなるので好ましくない。そして、反応時間は、上記反応が完結するように、反応温度や、アリルアルコール系化合物およびリン化合物の種類や組み合わせ、使用量等に応じて、適宜設定すればよい。また、反応圧力は、特に限定されるものではなく、常圧（大気圧）、減圧、加圧の何れであってもよい。

【0036】反応終了後、必要に応じて反応系に所定量の水を加えて加水分解することにより、所望するリン酸エステルが容易に得られる。即ち、本発明にかかる新規なリン酸エステルが容易に得られ

る。尚、加水分解の方

法は、特に限定されるものではない。

【0037】本発明にかかるリン酸エステル重合体は、上記のリン酸エステルを単独で重合させるか、或いは、リン酸エステルと共重合可能な共重合体と共重合させることにより、容易に製造される。リン酸エステル重合体の製造方法は、特に限定されるものではなく、例えば、ラジカル重合開始剤等の重合開始剤を用いる重合方法；イオン化放射線、電子線等の放射線や、紫外線を照射する重合方法；加熱による重合方法等、従来公知の種々の方法を採用することができる。尚、上記の共重合体は、例えばスチレン系化合物やアクリル酸系化合物等が挙げられるが、特に限定されるものではない。つまり、本発明にかかるリン酸エステル重合体を構成する前記一般式（3）・（4）で示される構造単位以外の構造単位は、特に限定されるものではない。また、共重合体の使用量、即ち、リン酸エステルと共重合体の割合は、特に限定されるものではない。

【0038】上記の重合開始剤として、例えば、過酸化物；2,2-

アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物

等が挙げられるが、特に限定されるものではない。また、重合開始剤の使用量や、重合反応の反応条件等は、特に限定されるものではない。得られるリン酸エステル

の範囲内となるような値が好ましい。尚、上記の重合反応は、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。

【0039】以上のように、本発明にかかる前記一般式(1)で表される新規なリン酸エステルは、前記一般式(2)で表されるアリルアルコール系化合物と、リン化合物とを反応させることにより容易に得られる。また、本発明にかかる新規なリン酸エステル重合体は、前記一般式(3)で表される構造単位、および/または、一般式(4)で表される構造単位を有しており、該リン酸エステル重合体の数平均分子量は、1,000

～1,000,000

の範囲内である。

【0040】上記のリン酸エステルおよびリン酸エステル重合体は、従来公知の有機リン酸エステルの用途と同様の用途に供することができる。例えば、リン酸エステルやリン酸エステル重合体は、いわゆる塗料の密着性向上剤として用いることができる。つまり、リン酸エステルやリン酸エステル重合体を塗料に添加することにより、被塗布物に対する塗膜の密着性を向上させることができる。また、リン酸エステルやリン酸エステル重合体は、難燃剤、帯電防止剤、防曇剤、或いは、感光性樹脂の硬化促進剤、各種触媒、イオン交換樹脂等として好適に用いることができる。尚、リン酸エステルやリン酸エステル重合体は、例えば、ウレタンアクリレート等の(メタ)アクリル酸系樹脂等の紫外線硬化型樹脂等に添加することができる。また、リン酸エステルやリン酸エステル重合体の物性は、前記R1、X、およびR2で示される置換基や、nの値を適宜組み合わせることにより、或る程度変更することが可能である。

【0041】

【作用】本発明にかかる前記一般式(1)で表される新規なリン酸エステルは、前記一般式(2)で表されるアリルアルコール系化合物と、リン化合物とを反応させることにより容易に得られる。また、上記の構成によれば、新規なリン酸エステル重合体は、前記一般式(3)で表される構造単位、および/または、一般式(4)で表される構造単位を有しており、該リン酸エステル重合体の数平均分子量は、1,000

～1,000,000

の範囲内である。

【0042】上記のリン酸エステルおよびリン酸エステル重合体は、従来公知の有機リン酸エステルの用途と同様の用途に供することができる。例えば、リン酸エステルやリン酸エステル重合体は、いわゆる塗料の密着性向上剤として用いることができる。また、リン酸エステルやリン酸エステル重合体は、難燃剤、帯電防止剤、防曇剤、或いは、感光性樹脂の硬化促進剤、各種触媒、イオン交換樹脂等として好適に用

【0043】

【実施例】以下、実施例および比較例により、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらにより何ら

限定されるものではない。

【0044】〔実施例1〕温度計、ガス吹き込み管および攪拌装置を取り付けた100ml

の反応容器に、アリルア

ルコール系化合物としてのエチル- α -ヒドロキシメチルアクリレート39

g(0.3

モル)と、重合防止剤として

のヒドロキノンモノメチルエーテル0.04

gとを仕込んで

攪拌した。次に、上記の反応溶液中に空気を吹き込むと共に、該反応容器内の温度を45

℃～55

℃の範囲内に保ち

ながら、リン化合物としての五酸化リン21.3

g(0.15

モ

ル)を徐々に該反応溶液に添加した。

【0045】添加終了後、上記の反応溶液を50

℃で4時

間攪拌することによりさらに反応させて、黒黄色の透明液体41.3

gを得た。そして、反応終了後、反応溶液、即

ち、上記の透明液体に水2.7

gを添加し、50

℃で1時間

攪拌することにより加水分解を行って、黄褐色の透明液体44.0

gを得た。

【0046】以上のようにして得た黄褐色の透明液体について、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、および赤外吸収スペクトル(IR)を測定することにより、物質の同定を行った。その結果、反応生成物である上記の透明液体が本発明にかかる新規なリン酸エステルであることを確認した。反応生成物の $^1\text{H-NMR}$ のチャートを図1に、赤外吸収スペクトルを図2にそれぞれ示す。

【0047】〔実施例2〕実施例1で得られたリン酸エステル10

gと、重合開始剤としての2,2-

アゾビスイソ

ブチロニトリル0.005

gとを試験管に入れ、窒素置換し

た後、該試験管を密栓した。次に、上記のリン酸エステルを80

℃に加熱することにより、該リン酸エステルの重合反応を行って重合体を得た。

【0048】以上のようにして得た重合体について、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、および赤外吸収スペクトルを測定することにより、物質の同定を行った。その結果、上記の重合体が本発明にかかる新規なリン酸エステル重合体であることを確認した。また、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定したリン酸エステル重合体の数平均分子量は100であった。

ル、トリエチレングリコール 1 モル、および 2-

シエチルアクリレート 2 モルを所定の方法によって
させることにより、紫外線硬化型樹脂の単量体であ
レタンアクリレートを合成した。次に、上記のウレ
アクリレート 50

、実施例 1 で得られたリン酸エ

ル 25

、紫外線硬化型樹脂の単量体である 1,6-

ンジオールジアクリレート 25

、光重合開始剤で

ベンジルジメチルケタール（チバガイギー株式会社
商品名

ガキュアー 651）3 g とを混合する

により、単量体組成物を調製した。

050】次いで、上記の単量体組成物を被塗布物で
銅板パネル上に、いわゆるスピンコータを用いて 10

μm の厚みとなるように塗布した。その後、該銅板パネルをコンベアを用いて3 m/分の速度で移動させながら、銅板パネルからの高さが10cmとなるように設置された80

W/cm

の高圧水銀灯から、塗布された上記単量体組成物に紫外線を照射した。そして、上記の条件下で紫外線を1回照射することにより、単量体組成物を紫外線硬化させ、粘着力の無い(タックフリー)硬化塗膜を得た。

【0051】以上のようにして得た硬化塗膜の銅板パネルに対する密着性を評価するために、いわゆる基盤目テープ剥離試験を行った。即ち、先ず、銅板パネル上の10 mm

四方の硬化塗膜に1 mm

間隔で切れ目を入れることによ

り、100

個の小片(拵目)に分割した。次いで、該小片

にセロファンテープを圧着した後、上記セロファンテープを勢よく銅板パネルから剥離し、この剥離動作によ

って銅板パネルから剥離した上記小片の個数を調べた。その結果、上記の剥離動作によって剥離した小片は無か

った。つまり、「剥離しなかった小片の個数/分割した

小片の個数 = 100

」であった。

【0052】〔実施例4〕温度計、ガス吹き込み管および攪拌装置を取り付けた100ml

の反応容器に、アリルア

ルコール系化合物としてのエチルー α -ヒドロキシメチルアクリレート52

g (0.4

モル)と、重合防止剤として

のヒドロキノンモノメチルエーテル0.05

gとを仕込んで

攪拌した。次に、上記の反応溶液中に空気を吹き込むと

共に、該反応容器内の温度を45

℃~55

℃の範囲内に保ち

ながら、リン化合物としての五酸化リン14.2

g (0.1

モ

ル)を徐々に該反応溶液に添加した。

【0053】添加終了後、上記の反応溶液を50

℃で4時

間攪拌することによりさらに反応させて、黄色の透明液体66.2

gを得た。そして、反応終了後、反応溶液、即

ち、上記の透明液体に水1.8

gを添加し、60

℃で1時間

攪拌することにより、水分解を行って、黄色の透明液体68.0

gを得た。

、反応生成物である上記の透明液体が本発明にかかる新規なリン酸エステルであることを確認した。反応生成物の¹H-NMRのチャートを図4に、赤外吸収スペクトルを図5にそれぞれ示す。

【055】〔実施例5〕実施例4で得られたリン酸エステル8g、共重合体としてのスチレン2g、および、開始剤としての2,2'-ビスイソブチロニトリル

試験管に入れ、窒素置換した後、該試験管をした。次に、上記のリン酸エステルを80

加熱するとにより、該リン酸エステルの重合反応を行って重合を得た。

【056】以上のようにして得た重合体について、実施例2と同様にして物質の同定を行った。その結果、上重合体が本発明にかかる新規なリン酸エステル重合であることを確認した。また、ゲルパーミエーション

クロマトグラフィーにより測定したリン酸エステル重合体の数平均分子量は33,000

であった。重合体の赤外吸収スペクトルを図6に示す。

【057】〔比較例1〕実施例3におけるリン酸エステル重合体を用いない以外は実施例3と同様の操作を行い、比較用単量体組成物を調製した。つまり、紫外線硬化型樹脂の単量体であるウレタンアクリレートおよび1,6-

ヘキサジオールジアクリレートと、光重合開始剤であるベンジルジメチルケタールとを混合することにより、比較用単量体組成物を調製した。

【058】次いで、実施例3と同様の操作を行って比較用単量体組成物を紫外線硬化させ、比較用硬化塗膜を得た。そして、上記比較用硬化塗膜の銅板パネルに対する密着性をいわゆる基盤目テープ剥離試験を行って評価した。その結果、剥離動作によって68

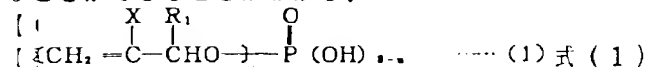
個の小片が剥離し

た。つまり、「剥離しなかった小片の個数/分割した小片の個数=32

/100

」であった。

【059】上記実施例1・2・4・5の結果から明らかかなように、本実施例にかかる方法によれば、新規なリン酸エステルおよび新規なリン酸エステル重合体を容易に得ることができる。また、上記実施例3および比較例1の結果から明らかかなように、上記のリン酸エステル重合体は、いわゆる塗料の密着性向上剤として好適に用いることができることがわかる。



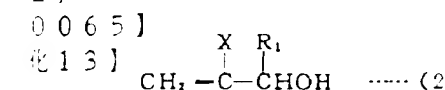
【061】

【062】（式中、R₁は水素原子または有機残基を表し、nは1または2を表し、Xは-CN基、-COR₂基または-COOR₂基を表し、かつ、上記R₂は有機残基を表す）で表されるリン酸エステルに関するものである。

【063】また、本発明は、以上のように、上記R₁が水素原子であり、Xが-COOR₂基であり、かつ、R₂が炭素数1~18

アルキル基であるリン酸エステルに関するものである。

【064】さらに、本発明は、以上のように、一般式(2)

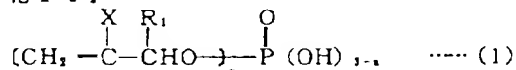


【066】（式中、R₁は水素原子または有機残基を表し、Xは-CN基、-COR₂基または-COOR₂基を表し、かつ、上記R₂は有機残基を表す）で表され

るアリルアルコール系化合物と、リン化合物とを反応させることを特徴とする一般式(1)

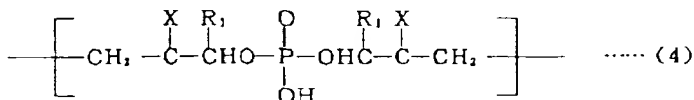
【0067】

【化14】



【0068】(式中、R₁は水素原子または有機残基を表し、nは1または2を表し、Xは-CN基、-COR₂基または-COOR₂基を表し、かつ、上記R₂は有機残基を表す)で表されるリン酸エステルの製造方法に関するものである。

【0069】また、本発明は、以上のように、一般式(3)



【0073】(式中、R₁は水素原子または有機残基を表し、Xは-CN基、-COR₂基または-COOR₂基を表し、かつ、上記R₂は有機残基を表す)で表される構造単位を有する数平均分子量 1,000

~1,000,000

の

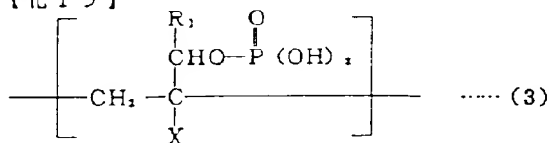
リン酸エステル重合体に関するものである。

【0074】上記の方法によれば、前記一般式(1)で表される新規なリン酸エステルは、前記一般式(2)で表されるアリルアルコール系化合物と、リン化合物とを反応させることにより容易に得られる。従って、上記の方法は、新規なリン酸エステルの製造方法として好適に使用されるという効果を奏する。また、上記の構成によれば、新規なリン酸エステル重合体は、前記一般式(3)で表される構造単位、および/または、一般式(4)で表される構造単位を有している。

【0075】上記のリン酸エステルおよびリン酸エステル重合体は、従来公知のリン酸エステルの用途と同様の用途に供することができる。例えば、リン酸エステルやリン酸エステル重合体は、いわゆる塗料の密着性向

【0070】

【化15】



【0071】(式中、R₁は水素原子または有機残基を表し、Xは-CN基、-COR₂基または-COOR₂基を表し、かつ、上記R₂は有機残基を表す)で表される構造単位、および/または、一般式(4)

【0072】

【化16】

上剤として用いることができる。また、リン酸エステルやリン酸エステル重合体は、難燃剤、帯電防止剤、防曇剤、或いは、感光性樹脂の硬化促進剤、各種触媒、イオン交換樹脂等として好適に用いることができるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例において得られた反応生成物の¹H-NMRのチャートである。

【図2】上記反応生成物の赤外吸収スペクトルである。

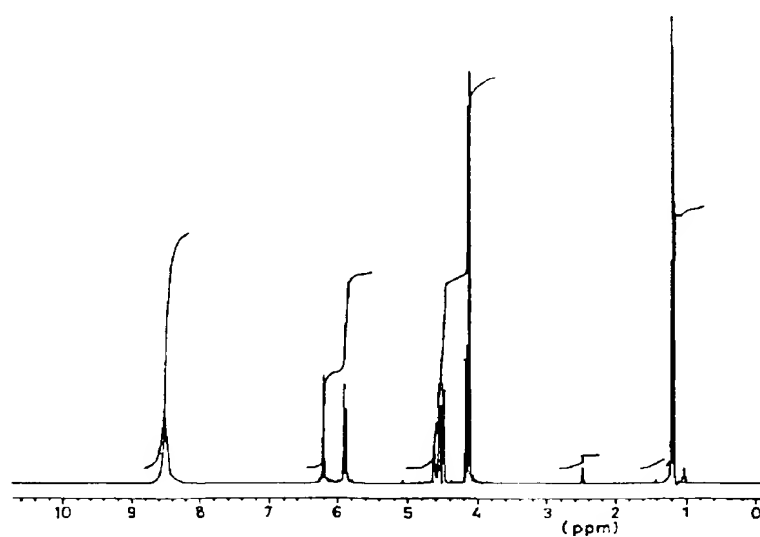
【図3】上記反応生成物を重合させて得られた重合体の赤外吸収スペクトルである。

【図4】本発明の他の実施例において得られた反応生成物の¹H-NMRのチャートである。

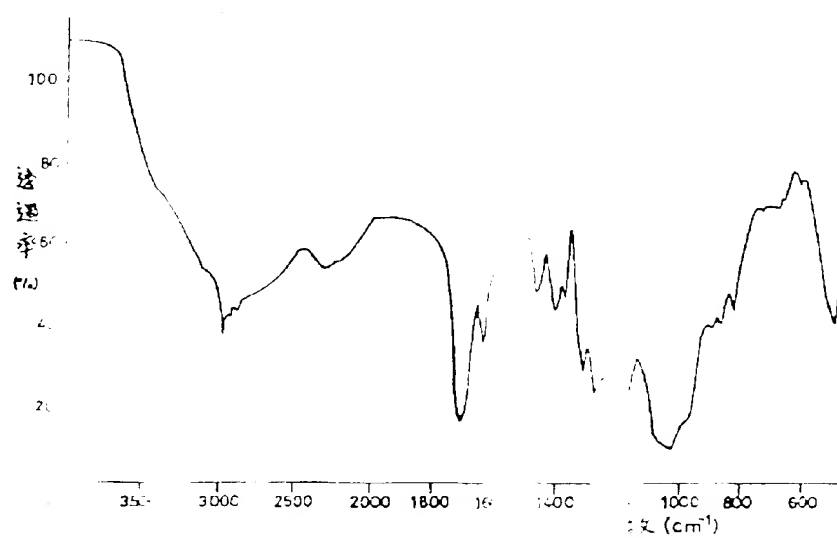
【図5】図4の反応生成物の赤外吸収スペクトルである。

【図6】図4の反応生成物を重合させて得られた重合体の赤外吸収スペクトルである。

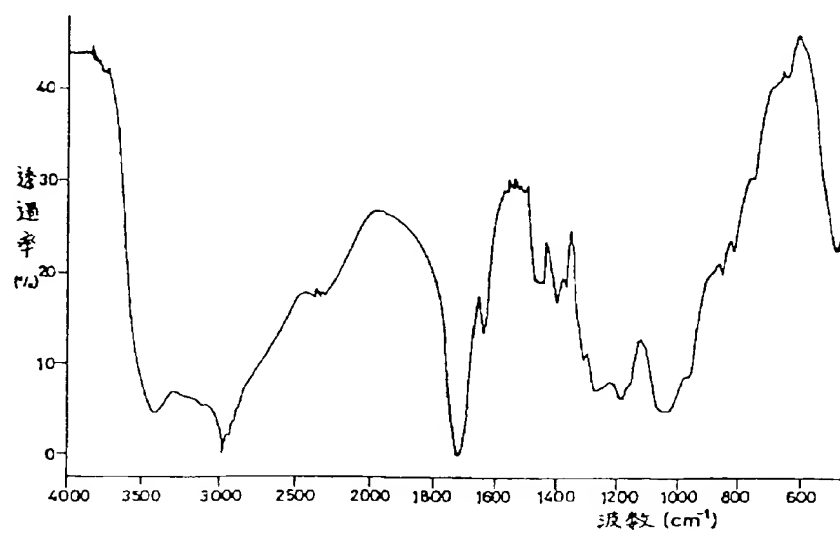
【图 1】



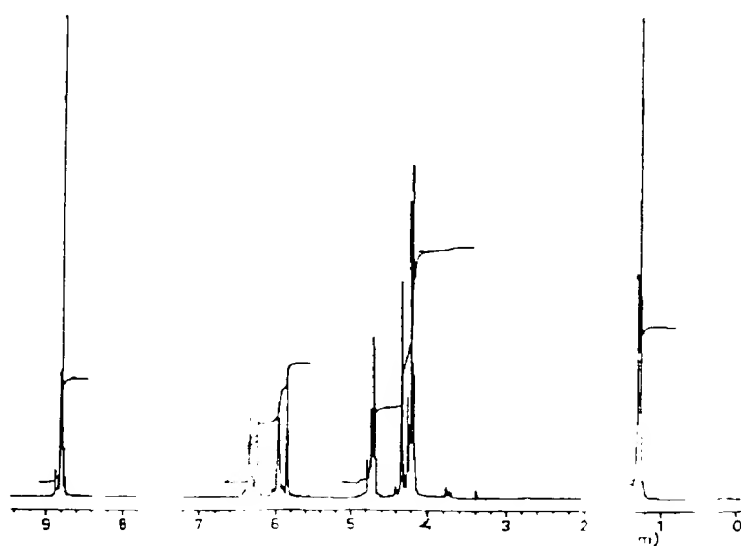
【图 2】



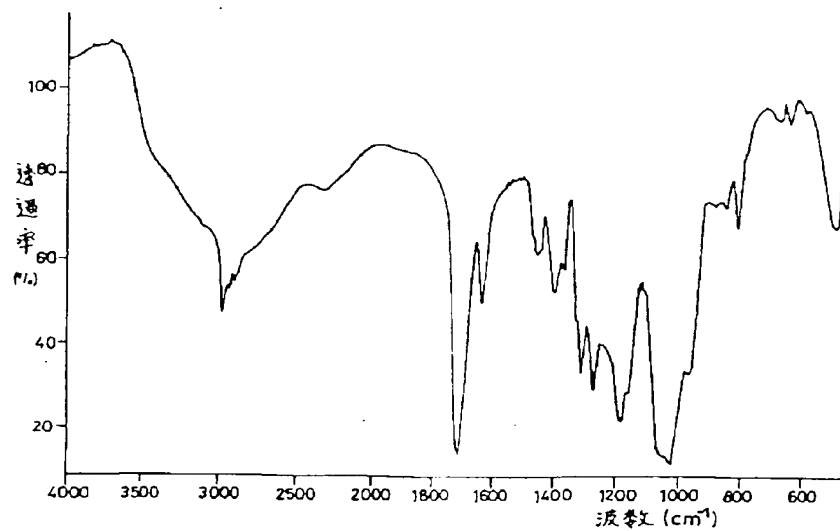
【图3】



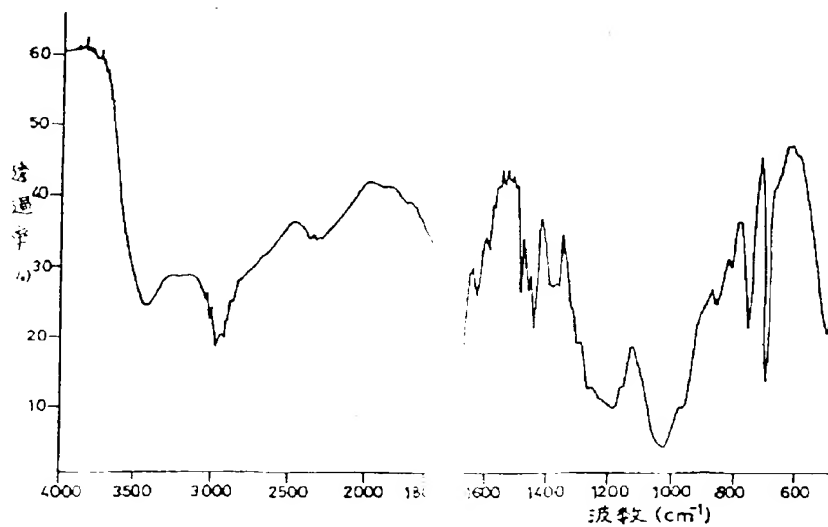
【图4】



【図5】



【図6】



フロントページ

(72)
発明者
喜多
裕一

•CEÉCEs- ÔS- •105114992"Ô'n,l
,P Š"0x ū : }@''Š'''-CE=(†(Š'a